

Синтез и свойства N,O-гетероциклического карбена

Клементьева С.В.,*^а Поддельский А.И.,^а Абрамов П.А.,^б Сомов Н.В.^в^а Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. Факс: 831 462 7497; тел: 831 462 7682; E-mail: sklementyeva@iomc.ras.ru^б Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3. E-mail: abramov@niic.nsc.ru^в Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Физический факультет, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23.

Путем конденсации 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-аминофенола с триэтилортоформиатом в присутствии HBF_4 получен тетрафторборат пространственно-экранированного бензоксазолия. Депротонирование полученной соли в присутствии оснований приводит к образованию соответствующего N,O-гетероциклического карбена наряду с катион-радикальной формой диоксидиазафульвалена. Строение всех вновь синтезированных соединений подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Молекулярное строение бензоксазолильной соли и катион-радикального производного установлено с помощью РСА. Изотропный сигнал ЭПР катион-радикала диоксидиазафульвалена представляет собой квинтет мультиплетов. Наблюдаемая сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами азота и тремя группами протонов.

Введение

Химия N-гетероциклических карбенов и металлокомплексов на их основе получила новое развитие после того, как в 1991 г. Arduengo с сотр¹ удалось впервые выделить в индивидуальном состоянии свободный стабильный NHC-карбен. С тех пор получено множество комплексов переходных металлов с лигандами на основе различных замещенных N,N-гетероциклических карбенов, детально исследованы их строение и свойства². Всестороннее исследование металлокомплексов с данными лигандами обусловлено перспективами применения их в гомогенном катализе важнейших химических реакций²⁻⁴, таких как метатезис олефинов, полимеризация, реакции сочетания, аминирования, гидроформилирования и др. Кроме того, комплексы переходных металлов, содержащие N-гетероциклические карбены, находят применение в качестве компонентов различных полифункциональных материалов медицинского назначения, а также в области фото- и люминесцентных, проводящих полимерных материалов и молекулярных устройств⁵.

Возможность варьирования электроно-донорных и акцепторных заместителей при атомах азота в гетероцикле, а также замена атома азота на серу или кислород позволяет изменять в широких пределах электронные и стерические характеристики лигандов и формировать различные металлокомплексы. В отличие от N,N- и N,S-гетероциклических карбенов – производных имидазола и тиазола – в литературе имеются весьма ограниченные сведения, касающиеся соединений на основе N,O-гетероциклов⁶. Следует отметить, что нет данных о существовании свободных NHCО-карбенов, а также их димеров – диоксидиазафульваленов – электрононасыщенных олефинов, способных образовывать устойчивые катион-радикалы.

В настоящей работе описан способ получения бензоксазолильной соли, исходя из 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-аминофенола, а также показано, что депротонирование соли приводит к образованию N,O-гетероциклического карбена и катион-радикала диоксидиазафульвалена

Результаты и обсуждение

Один из наиболее универсальных способов получения NHC-карбенов основан на реакции закрытия цикла с участием диаминов и триэтилортоформиата². Он разработан как для N,N-гетероциклических карбенов⁷, так и для их кислород-замещенных аналогов⁶. В последнем случае в качестве исходного соединения используется о-аминофенол.

По аналогии с описанным ранее синтезом⁶, нами было показано, что взаимодействие 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-аминофенола (**1**) с триэтилортоформиатом в присутствии тетрафторборной кислоты приводит к образованию бензоксазолильной соли (**2**) (схема 1).

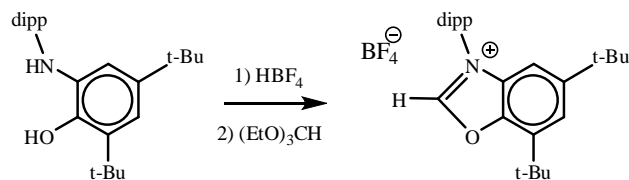


Схема 1. Синтез бензоксазолильной соли

Характеристичный химический сдвиг оксазолильного протона (NCHO) в спектре ^1H ЯМР находится в области низких полей ($\delta = 10.35$ м.д.), а химический сдвиг соответствующего атома углерода в спектре ^{13}C ЯМР $\delta = 157.2$ м.д.

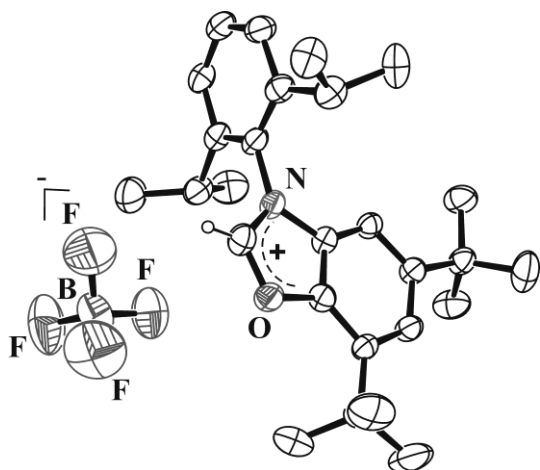


Рис. 1. Молекулярное строение 2

Бесцветные игольчатые кристаллы бензоксазолильной соли **2** были получены перекристаллизацией из диэтилового эфира. Молекулярное строение данного соединения установлено методом РСА (рис. 1).

Длины связей в оксазолильном катионе свидетельствуют о делокализации заряда (C-O 1.312 Å, C-N 1.304 Å).

Аналогичные имидазолильные и оксазолильные соли используются в качестве прекурсоров для получения карбеновых комплексов металлов^{2,6,7}.

В общем случае депротонирование подобных солей с помощью оснований (триэтиламин или гидрид натрия) должно приводить к образованию свободного карбена или соответствующего димера в зависимости от стерической загруженности атомов азота. В данном случае ожидалось образование диоксадиазафульвалена – электроно-насыщенного олефина – под действием оснований на полученную бензоксазолильную соль.

Оказалось, что при добавлении триэтиламина к раствору **2** в полярных растворителях (ТГФ, ацетонитрил, хлористый метилен) реакционная смесь мгновенно окрашивается в ярко-розовый цвет. При этом в спектре ЭПР наблюдается интенсивный хорошо разрешенный сигнал, представляющий собой квинтет мультиплетов (рис. 2).

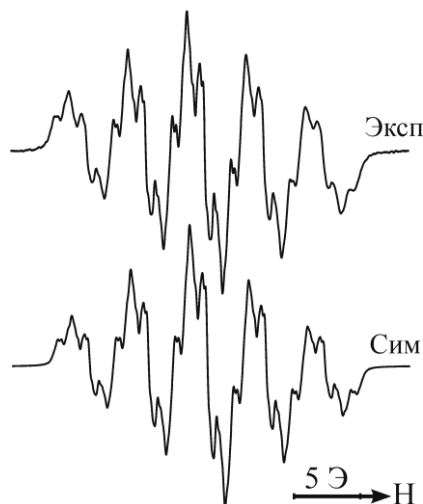


Рис. 2. Изотропный спектр ЭПР катион-радикала 3

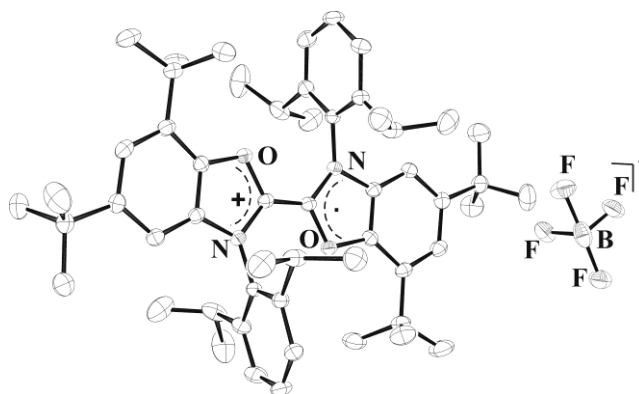


Рис. 3. Молекулярное строение 3

Очевидно, что данный сигнал ЭПР принадлежит катион-радикалу диоксадиазафульвалена **3**. Сверхтонкая структура обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами азота ($a_i(2\ ^{14}\text{N}) = 4.44$ Э), двумя парами эквивалентных кольцевых протонов ($a_i(2\text{H}) = 1.25$ Э и $a_i(2\text{H}) = 0.77$ Э) и четырьмя эквивалентными протонами изопропильных групп ($a_i(4\text{H}) = 0.29$ Э), которые, в данном случае, по-видимому, попадают в сопряжение с молекулярной орбиталью неспаренного электрона.

Ярко-розовые кристаллы **3** ромбической формы были выделены из толуола при действии гидрида натрия на бензоксазолильную соль **2**. Молекулярное строение катион-радикала диоксадиазафульвалена **3** установлено методом РСА (рис. 3).

Согласно данным РСА, органический катион-радикал практически плоский и симметричный. Фульваленовый фрагмент и связанные с ним ароматические кольца находятся в одной плоскости. Диизопропилфенильные заместители располагаются ортогонально этой плоскости. Сумма валентных углов при атоме азота близка к 360 градусам.

Длина центральной связи C-C (1.371 Å), а также связей C-O (1.312 Å) и C-N (1.304 Å) свидетельствуют именно о катион-радикальной природе данного соединения и делокализации положительного заряда и неспаренного электрона между двумя кольцами, что также подтверждает изотропный спектр ЭПР.

В кристаллической упаковке плоские катион-радикалы упакованы в стопки параллельно друг другу с небольшим сдвигом по оси молекул. Тетрафторборатные анионы располагаются между катион-радикалами непосредственно над и под фульваленовыми фрагментами.

Схему образования катион-радикала в данной реакции можно представить следующим образом по аналогии с дитиadiaза-производными⁸. Основное депротонирование соли на первой стадии приводит к свободному карбену (**4**). Устойчивость подобных карбенов зависит от стерической загруженности гетероатомов. Взаимодействие карбена **4** с исходным катионом **2** ведет к образованию интермедиата **5**, дальнейшее депротонирование которого должно приводить к нейтральному димеру **6**. Описанная последовательность реакций позволяет объяснить равновесие между свободным карбеном и

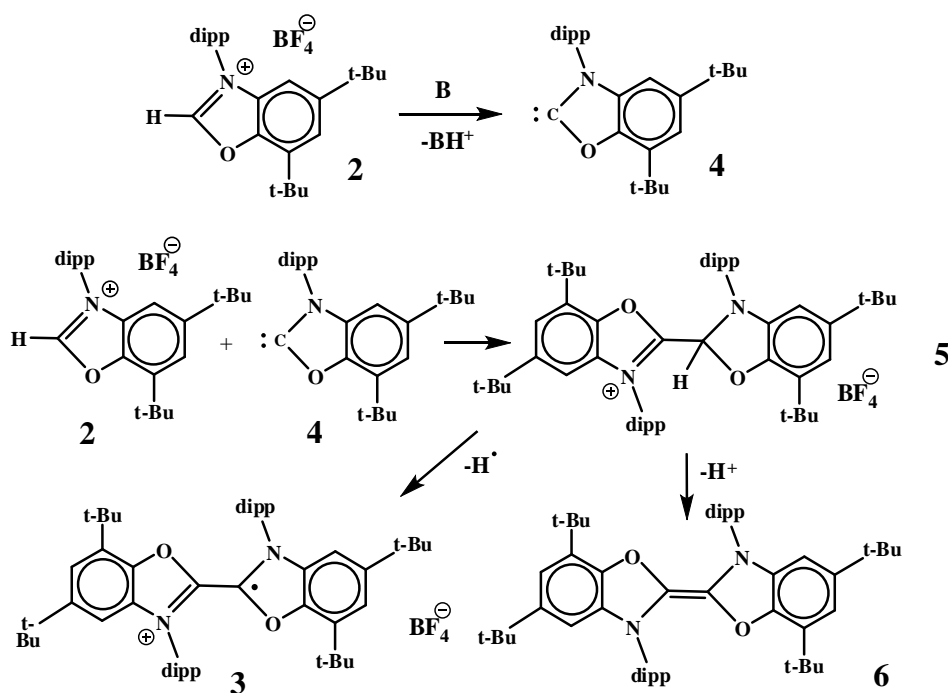


Схема 2. Депротонирование бензоксазолильной соли

соответствующим олефином, устанавливающееся в результате кислотно-основных взаимодействий. В данном случае можно предположить отщепление не протона, а атома водорода, что и даст в результате наблюдаемый радикальный продукт **3**. Появление розового окрашивания при смешении бензоксазолильной соли с триэтиламином даже в отсутствие кислорода воздуха свидетельствует о том, что катион-радикал **3** образуется непосредственно в реакции, а не возникает при последующем окислении олефина **6**.

Свободный карбен **4** был также выделен из реакционной смеси в виде слабо окрашенного в желтый цвет порошка. Природа соединения подтверждена данными ЯМР спектроскопии. Соответствующий сигнал атома углерода NCO находится в области очень низких полей ($\delta = 215$ м.д.).

Данная научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (государственный контракт П982 от 27.05.2010).

Библиографический список

1. Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M. // *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. V. 113. P. 361.
2. Kuhl O. *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes* Wiley, **2010**. 353 с.
3. Hahn F. E., Jahnke M. C. // *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**. V. 47. P. 3122.
4. Gil W., Trzeciak A.M. // *Coord. Chem. Rev.* **2011**. V. 255. P. 473.
5. Mercsa L., Albrecht M. // *Chem. Soc. Rev.* **2010**. V. 39. P. 1903.
6. Bellemin-Lapponnaz S. // *Polyhedron*. **2010**. V. 29. P. 30.
7. Ullah F., Kindermann M. K., Jones P. G., Heinicke J. // *Organometallics*. **2009**. V. 2. P. 2441.
8. Lorcý D., Bellec N. // *Chem. Rev.* **2004**. V.104. P. 5185.